BEST AVAILABLE COPY

FOG'S PCT/PTO 29 JUL 2004

PCT/JP 03/01151

日 本 国 **JAPAN OFFICE** PATENT

05.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 2月 5日 REC'D 0 5 MAY 2003

WIPO

出願番 Application Number:

特願2002-028644

[ST.10/C]:

[JP2002-028644]

出 人 願 Applicant(s):

イビデン株式会社

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



特2002-028644

【書類名】

特許願

【整理番号】

IB755

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

CO4B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大

垣北工場内

【氏名】

工藤 篤史

【発明者】

【住所又は居所】

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大

垣北工場内

【氏名】

国枝 雅文

【特許出願人】

【識別番号】

000000158

【氏名又は名称】

イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】

安富 康男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

033891

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0004108

【プルーフの要否】

要



明細書

【発明の名称】

排気ガス浄化用ハニカムフィルタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多 孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、前記貫通孔を隔てる隔 壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカ ムフィルタであって、

前記接着剤層の熱膨張率 α_L と、前記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01< |\alpha_L-\alpha_F|/\alpha_F< 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタとして用いられる排気ガス浄化用ハニカムフィルタに関する。

. [0002]

【従来の技術】

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

この排気ガスを多孔質セラミックを通過させ、排気ガス中のパティキュレートを 捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案され ている。

[0003]

このようなセラミックフィルタは、通常、一方向に多数の貫通孔が並設され、貫 通孔同士を隔てる隔壁がフィルタとして機能するようになっている。

即ち、セラミックフィルタに形成された貫通孔は、排気ガスの入り口側又は出口 側の端部のいずれかが充填材により目封じされ、一の貫通孔に流入した排気ガス

特2002-028644

は、必ず貫通孔を隔てる隔壁を通過した後、他の貫通孔から流出するようになっており、排気ガスがこの隔壁を通過する際、パティキュレートが隔壁部分で捕捉され、排気ガスが浄化される。

[0004]

このような排気ガスの浄化作用に伴い、セラミックフィルタの貫通孔を隔てる隔壁部分には、次第にパティキュレートが堆積し、目詰まりを起こして通気を妨げるようになる。このため、上記セラミックフィルタでは、定期的にヒータ等の加熱手段を用いて目詰まりの原因となっているパティキュレートを燃焼除去して再生する必要がある。

[0005]

しかし、この再生処理においては、セラミックフィルタの均一な加熱が難しく、 パティキュレートの燃焼に伴う局部的な発熱が発生するため、大きな熱応力が発 生する。また、通常の運転時においても、排気ガスの急激な温度変化が与える熱 衝撃等によって、セラミックフィルタの内部に不均一な温度分布が生じ、熱応力 が発生する。

その結果、上記セラミックフィルタが単一なセラミック部材から構成されている 場合、クラックが発生し、パティキュレートの捕集に重大な支障を与えるといっ た問題点があった。

さらに、大型のセラミックフィルタを製造しようとすると、焼成時の焼成収縮が 大きくなるため、形状の制御が困難になるという問題点もあった。

[0006]

そのため、セラミックフィルタを多数の貫通孔が形成された複数の多孔質セラミック部材に分割し、この多孔質セラミック部材が接着剤層を介して結束された構造のハニカムフィルタが提案されている。

このようなハニカムフィルタは、再生処理時や運転時にハニカムフィルタに作用 する熱応力を低減させることができるとともに、多孔質セラミック部材の個数を 増減させることで自由にその大きさを調整することができる。

[0007]

ところで、このような構造からなる従来のハニカムフィルタにおいて、上記多孔

質セラミック部材の熱膨張率と、上記接着剤層の熱膨張率とは同等であることが 好ましいと考えられていた。

何故ならば、上記ハニカムフィルタは、現実的に、例えば、10~800℃といった広い温度範囲において使用されるものであり、多孔質セラミック部材の熱膨 張率と、接着剤層の熱膨張率とが異なるものであると、これらの熱膨張率の相違 に起因して多孔質セラミック部材や接着材層層にクラックが発生してしまうと考えられていたからである。

[0008]

しかしながら、このように多孔質セラミック部材の熱膨張率と、接着剤層の熱膨 張率とを全く同等なものにすると、単一なセラミック部材からなるものと変わら なくなるため、パティキュレートの蓄積量の不均一や、ハニカムフィルタに触媒 を担持させた場合の触媒量の不均一、さらに、ヒータや排気ガス等による加熱の 不均一等に起因して、ハニカムフィルタにパティキュレートの局部的な燃焼、即 ち、局部的な温度変化が生じた場合、この局部的な温度変化が生じた部分と、そ れ以外の部分との間に大きな熱応力が発生し、多孔質セラミック部材や接着剤層 にクラックが生じることがあった。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

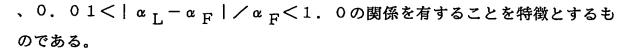
本発明は、これらの問題を解決するためになされたもので、ハニカムフィルタに 局部的な温度変化が生じることで発生した熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタを提供することを目的とするものである。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手 方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結 東され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構 成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 a T と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 a F とが



以下、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタについて説明する。

[0011]

【発明の実施の形態】

本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 α $_L$ と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α $_F$ とが、 0 . 0 1 < | α $_L$ | α $_F$ < 1 . 0 の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタである。

[0012]

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ(以下、単に本発明のハニカムフィルタともいう)では、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との関係式 $|\alpha_L-\alpha_F|/\alpha_F$ の下限が $|\alpha_E|$ 0、0 1 を超え、上限が $|\alpha_E|$ 0、未満である。但し、上記関係式の値は $|\alpha_E|$ 0、これらの平均値で代表させてもよい。

上記関係式 $\mid \alpha_L - \alpha_F \mid / \alpha_F$ が $\mid 0$. $\mid 0$ 1 以下であると、接着剤層の熱膨張率と多孔質セラミック部材の熱膨張率とが殆ど同じとなり、パティキュレートの蓄積量の不均一、触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、及び、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、ハニカムフィルタに局部的な燃焼が起こった場合に生じる局部的な熱応力を緩和させることができず、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィルタの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因となる。一方、上記関係式 $\mid \alpha_L - \alpha_F \mid / \alpha_F$ が $\mid 1$. $\mid 0$ 以上であると、ハニカムフィルタの通常の使用において、排気ガスの温度差に伴う接着剤層の熱膨張と、多孔質セラミック部材の熱膨張との差が大きくなりすぎ、やはり多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィ

ルタの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因となる。

なお、上記関係式 $\mid \alpha_L - \alpha_F \mid / \alpha_F$ の下限は $\mid \alpha_L - \alpha_F \mid / \alpha_F \mid / \alpha_F \mid$ の下限は $\mid \alpha_L - \alpha_F \mid / \alpha_F$

[0013]

上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F としては特に限定されず、使用するセラミック材料等により適宜決定されるが、 $0.1\times10^{-6}\sim10.0\times10^{-6}$ (1/K) 程度であることが望ましい。上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F が 0.1×10^{-6} (1/K) 未満であると、熱膨張率が小さすぎ、セラミック材料の選定が困難となることがあり、一方、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F が 10.0×10^{-6} (1/K) を超えると、本発明のハニカムフィルタの通常の使用において、多孔質セラミック部材が大きく膨張、収縮することとなり、容易に多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがある。

[0014]

上記接着剤層の熱膨張率 α_L としては特に限定されず、上述した多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との間で、上記 $0.01< |\alpha_L-\alpha_F|/\alpha_F<1.0$ が成り立つように適宜決定されるが、 $0.1\times10^{-6}\sim10.0\times10^{-6}$ (1/K) 程度であることが望ましい。上記接着剤層の熱膨張率 α_L が 0.1×10^{-6} (1/K) 未満であると、材料の選定が困難となることがある。一方、上記接着剤層の熱膨張率 α_L が $1.0.0\times10^{-6}$ (1/K) を超えると、本発明のハニカムフィルタの通常の使用において、接着剤層が大きく膨張、収縮することがある。

[0015]

なお、上記関係式において、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との差 α_L $-\alpha_F$ を示す分子部分が絶対値となっているのは、使用する接着剤層や多孔質セラミック部材材質、及び、温度によっては、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F の方が、接着剤層の熱膨張率 α_L よりも大きくなる

ことがあるからである。

[0016]

次に、本発明のハニカムフィルタを構成する各部材について図面を用いて詳細に 説明する。

[0017]

図1は、本発明のハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図であり、図2 (a)は、本発明のハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

[0018]

図1に示したように、本発明のハニカムフィルタ10は、多孔質セラミック部材20が接着剤層14を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲にシール材層13が形成されている。また、この多孔質セラミック部材20は、図2に示したように、長手方向に多数の貫通孔21が並設され、貫通孔21同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようになっている。

[0019]

即ち、多孔質セラミック部材20に形成された貫通孔21は、図2(b)に示したように、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材22により目封じされ、一の貫通孔21に流入した排気ガスは、必ず貫通孔21を隔てる隔壁23を通過した後、他の貫通孔21から流出されるようになっている。

また、シール材層13は、ハニカムフィルタ10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられているものである。

[0020]

このような構成のハニカムフィルタ10が内燃機関の排気通路に設置され、内燃機関より排出された排気ガス中のパティキュレートは、このハニカムフィルタ10を通過する際に隔壁23により捕捉され、排気ガスが浄化される。

このようなハニカムフィルタ10は、極めて耐熱性に優れ、再生処理等も容易で あるため、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。

[0021]

多孔質セラミック部材 2 0 の材料としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト等の酸化物セラミック等を挙げることができるが、これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。

[0022]

また、多孔質セラミック部材20の気孔率は特に限定されないが、40~80%程度であることが望ましい。気孔率が40%未満であると、ハニカムフィルタ1 0がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が80%を超えると、多 孔質セラミック部材20の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微 鏡 (SEM) による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

[0023]

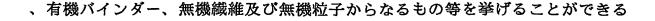
また、多孔質セラミック部材20の平均気孔径は5~100μmであることが望ましい。平均気孔径が5μm未満であると、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が100μmを超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

[0024]

このような多孔質セラミック部材 2 0 を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3~50μm程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1~1.0μm程度の平均粒径を有する粉末5~65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミック部材 2 0 を製造することができるからである。

[0025]

接着剤層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー



[0026]

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

[0027]

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。 これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

[0028]

上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

[0029]

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウィスカー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

[0030]

また、接着剤層 14 には発泡材が含まれていてもよい。接着剤層 14 の気孔率を変化させることができるため、接着剤層 14 の熱膨張率 α_L を調整することができるからである。

上記発泡材としては使用時の加熱により分解されるものであれば特に限定されず 、例えば、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アミル、酢酸ブチル 及びジアゾアミノベンゼン等発泡材として公知のものを挙げることができる。

[0031]

さらに、接着剤層14には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂や、無機物や有機物等のバルーン等が含まれていてもよい。接着剤層14の気孔率を制御することができ、接着剤層14の熱膨張率 α L を調整することができるからである。 【0032】

上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、フェノキシ 樹脂、ポリエーテルスルフォン、ポリスルフォン等を挙げることができ、上記熱 硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、 ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹 脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等を挙げることができる。

これらの樹脂の形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方体 状、不定形塊状、柱状及び板状等任意の形状を挙げることができる。

また、上記樹脂が球形である場合、その平均粒径は30~300μmであることが望ましい。

[0033]

上記バルーンとは、所謂、バブルや中空球を含む概念であり、上記有機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アクリルバルーン、ポリエステルバルーン等を挙げることができ、上記無機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)及びムライトバルーン等を挙げることができる。これらバルーンの形状、及び、平均粒径等は、上述した樹脂と同様であることが望ましい。

[0034]

ここで、上記発泡材や、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂や、有機物バルーンが接着剤層14に含まれていることで、接着剤層14の熱膨張率α_Lを調整することができるのは、以下の通りであると考えられる。即ち、上述した材料は、本発明のハニカムフィルタを製造した段階では接着剤層中に略均一な状態で分散しているが、上記ハニカムフィルタを実際に使用することで高温に加熱されると、上記発泡材等の有機分は分解されて焼失し、接着剤層に気孔が形成される。このとき、接着剤層に形成される気孔の気孔率や気孔径等を調整することで、接着

剤層の熱膨張率 α_L の値を調整することができると考えられる。その結果、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F との関係式 $| \alpha_L - \alpha_F | / \alpha_F$ を上述した範囲内とすることができる。但し、無機バルーンが含まれている場合、接着剤層に残留することで気孔率等を調整することができる。なお、上述したような接着剤層 1 4 は、本発明のハニカムフィルタを実際に使用する前の状態、即ち、接着剤層が排気ガス等により一度も加熱されていない状態を規定したものであり、本発明のハニカムフィルタを使用し、接着剤層 1 4 が排気ガス等により高温に加熱されると、上述した有機バインダー、発泡材、樹脂及び有機バルーン等の有機成分は分解されて焼失する。

[0035]

図1に示したハニカムフィルタ10では、セラミックブロック15の形状は円柱 状であるが、本発明のハニカムフィルタにおいては、セラミックブロックの形状 は円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のも のを挙げることができる。

[0036]

また、セラミックブロック15の外周に形成されたシール材層13としては特に 限定されず、例えば、上述した接着剤層14と同様の材料を挙げることができる

[0037]

また、本発明のハニカムフィルタの気孔中には、排気ガス中のCO、HC及びNOx等を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。

このような触媒が担持されていることで、本発明のハニカムフィルタは、排気ガス中のパティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有される上記CO、HC及びNOx等を浄化するための触媒コンバータとして機能することができる。

[0038]

上記触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げることができる。この貴金属からなる触媒は、所謂、三元触媒であり、このような三元触媒が担持された本発明のハニカムフィルタは、従来公知の触媒コンバータと

同様に機能するものである。従って、ここでは、本発明のハニカムフィルタが触 媒コンバータとしても機能する場合の詳しい説明を省略する。

但し、本発明のハニカムフィルタに担持させることができる触媒は、上記貴金属に限定されることはなく、排気ガス中のCO、HC及びNOx等を浄化することができる触媒であれば、任意のものを担持させることができる。

[0039]

上述した通り、本発明のハニカムフィルタは、接着剤層の熱膨張率 α_L と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F とが、 $0.01<|\alpha_L-\alpha_F|/\alpha_F<1.0$ の関係を有する。即ち、本発明のハニカムフィルタを構成する接着剤層の熱膨張率と、多孔質セラミック部材の熱膨張率とは同一ではなく、僅かに異なったものである。そのため、本発明のハニカムフィルタは、パティキュレートの蓄積量の不均一や、ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、さらに、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、局部的な燃焼、即ち、局部的な温度変化が生じた場合であっても、上記局部的な温度変化が生じた部分と、それ以外の部分との間で生じた熱応力を好適に緩和させることができ、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがない。

従って、本発明のハニカムフィルタは、強度及び耐久性に優れたものとなる。

[0040]

次に、上述した本発明のハニカムフィルタの製造方法の一例について図1及び図2を参照しながら説明する。

[0041]

本発明のハニカムフィルタを製造するには、まず、セラミックブロック15となるセラミック積層体を作製する。

このセラミック積層体は、多数の貫通孔21が隔壁23を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材20が、接着剤層14を介して複数個結束された角柱構造である。

[0042]

多孔質セラミック部材20を製造するには、まず、上述したようなセラミック粉末にバインダー及び分散媒液を加えて混合組成物を調製する。

[0043]

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1~ 10重量部程度が望ましい。

[0044]

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒;メタノ ール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、混合組成物の粘度が一定範囲内となるように、適量配合される

[0045]

これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合した 後、ニーダー等で充分に混練し、押し出し成形法等により、図2に示した多孔質 セラミック部材と略同形状の柱状の生成形体を作製する。

[0046]

上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封口材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。 上記封口材としては特に限定されず、例えば、上記混合組成物と同様のものを挙 げることができる。

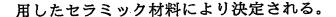
[004.7]

次に、上記封口処理を経た生成形体を、酸素含有雰囲気下、400~650℃程度に加熱することで脱脂し、バインダー等を揮散させるとともに、分解、消失させ、略セラミック粉末のみを残留させる。

[0048]

そして、上記脱脂処理を施した後、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、2 000~2200℃程度に加熱することで焼成し、セラミック粉末を焼結させて 多孔質セラミック部材20を製造する。

なお、このようにして製造した多孔質セラミック部材 20の熱膨張率 α_F は、使



[0049]

次に、図3に示したように、このセラミック積層体を作製する。

即ち、まず、多孔質セラミック部材20が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるように、断面V字形状に構成された台30の上に、多孔質セラミック部材20を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた2つの側面20a、20bに、接着剤層14となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布して接着剤ペースト層を形成し、この接着剤ペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状のセラミック積層体を作製する

[0050]

そして、このセラミック積層体を50~100℃、1時間程度の条件で加熱して上記接着剤ペースト層を乾燥、固化させて接着剤層14とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図1に示したような形状に切削することで、セラミックブロック15を作製することができる。

[0051]

接着剤層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば、上述したような無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子を含む接着剤ペーストを使用することができる。

また、上記接着剤ペースト中には、少量の水分や溶剤等を含んでいてもよいが、 このような水分や溶剤等は、通常、接着剤ペーストを塗布した後の加熱等により 殆ど飛散する。

[0052]

ここで、接着剤層 14 の熱膨張率 α $_L$ と、上述した多孔質セラミック部材 20 の 熱膨張率 α $_F$ とが、 $0.01< |\alpha|_{L} - \alpha|_{F} |/\alpha|_{F} < 1.0$ の関係を満たすように、接着剤層 14 の熱膨張率 $\alpha|_{L}$ を調整する必要がある。

接着剤層14の熱膨張率 a L を調整するには、材料配合、気孔率や原料を変えることが必要であり、その方法としては特に限定されず、例えば、上記接着剤ペーストに、上述した発泡材や、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂、及び、有機

物バルーンを添加する方法や、調製する接着剤ペーストの攪拌時間を変える方法 等を挙げることができる。

[0053]

また、上記無機バインダーの含有量の下限は、固形分で、1重量%が望ましく、5重量%がさらに望ましい。一方、上記無機バインダーの含有量の上限は、固形分で、30重量%が望ましく、15重量%がより望ましく、9重量%がさらに望ましい。上記無機バインダーの含有量が1重量%未満では、接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、熱伝導率の低下を招くことがある

[0054]

上記有機バインダーの含有量の下限は、固形分で、0.1重量%が望ましく、0.2重量%がより望ましく、0.4重量%がさらに望ましい。一方、上記有機バインダーの含有量の上限は、固形分で、5.0重量%が望ましく、1.0重量%がより望ましく、0.6重量%がさらに望ましい。上記有機バインダーの含有量が0.1重量%未満では、接合層14のマイグレーションを抑制するのが難しくなることがあり、一方、5.0重量%を超えると、接合層14が高温にさらされた場合に、有機バインダーが焼失し、接着強度が低下することがある。

[0055]

上記無機繊維の含有量の下限は、固形分で、10重量%が望ましく、20重量%がより望ましい。一方、上記無機繊維の含有量の上限は、固形分で、70重量%が望ましく、40重量%がより望ましく、30重量%がさらに望ましい。上記無機繊維の含有量が10重量%未満では、弾性及び強度が低下することがあり、一方、70重量%を超えると、熱伝導性の低下を招くとともに、弾性体としての効果が低下することがある。

[0056]

上記無機粒子の含有量の下限は、固形分で、3重量%が望ましく、10重量%がより望ましく、20重量%がさらに望ましい。一方、上記無機粒子の含有量の上限は、固形分で、80重量%が望ましく、60重量%がより望ましく、40重量%がさらに望ましい。上記無機粒子の含有量が3重量%未満では、熱伝導率の低

下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、接合層14が高温にさらされた場合に、接着強度の低下を招くことがある。

[0057]

また、上記無機繊維のショット含有量の下限は、1重量%が望ましく、上限は、10重量%が望ましく、5重量%がより望ましく、3重量%がさらに望ましい。また、その繊維長の下限は、1 mmが望ましく、上限は、100mmが望ましく、50mmがより望ましく、20mmがさらに望ましい。

[0058]

ショット含有量を1重量%未満とするのは製造上困難であり、ショット含有量が10重量%を超えると、多孔質セラミック部材20の壁面を傷つけてしまうことがある。また、繊維長が1mm未満では、弾性を有するハニカムフィルタ10を形成することが難しく、100mmを超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、無機粒子の分散が悪くなるとともに、接着剤層14の厚みを薄くできない。

[0059]

上記無機粉末の粒径の下限は、 0.01μ mが望ましく、 0.1μ mがより望ましい。一方、上記無機粒子の粒径の上限は、 100μ mが望ましく、 15μ mがより望ましく、 10μ mがさらに望ましい。無機粒子の粒径が 0.01μ m未満では、コストが高くなることがあり、一方、無機粒子の粒径が 100μ mを超えると、充填率が悪くなり接着力及び熱伝導性の低下を招くことがある。

[0060]

この接着剤ペースト中には、接着剤ペーストを柔軟にし、流動性を付与して塗布しやすくするため、上記した無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子のほかに、およそ総重量の35~65重量%程度の水分や他のアセトン、アルコール等の溶剤等が含まれていてもよく、この接着剤ペーストの粘度は、15~25Pa·s(1万~2万cps(cP))が望ましい。

[0061]

次に、このようにして作製したセラミックブロック15の周囲にシール材層13 の層を形成するシール材形成工程を行う。

[0062]

このシール材形成工程においては、まず、セラミックブロック 1 5 をその長手方向で軸支して回転させる。

セラミックブロック 15 の回転速度は特に限定されないが、 $2\sim 10\,\mathrm{min}^{-1}$ であることが望ましい。

[0063]

続いて、回転しているセラミックブロック15の外周部にシール材ペーストを付着させる。上記シール材ペーストとしては特に限定されず、上述した接着剤ペーストと同様のものを挙げることができる。

[0064]

次に、このようにして形成したシール材ペースト層を120℃程度の温度で乾燥させることにより、水分を蒸発させてシール材層13とし、図1に示したように、セラミックブロック15の外周部にシール材層13が形成された本発明のハニカムフィルタ10の製造を終了する。

[0065]

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例の みに限定されるものではない。

[0066]

実施例1

(1) 平均粒径 5 μ mの α 型炭化珪素粉末 6 0 重量%と、平均粒径 0.5 μ mの β 型炭化珪素粉末 4 0 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 1 0 0 重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を 5 重量部、水を 1 0 重量部加えて混練して混連物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混連した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、3時間で焼成を行うことにより、図2に示したような、その大きさが33mm×33mm×30

0 mmで、貫通孔の数が31個/cm²、隔壁の厚さが0.3 mmの炭化珪素焼 結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

[0067]

(2) 繊維長0.2 mmのアルミナファイバー17.6 重量%、平均粒径0.6 μmの炭化珪素粒子61.0 重量%、シリカソル9.1 重量%、カルボキシメチルセルロース2.3 重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム10重量%からなる混合物100重量部に、水20重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図3を用いて説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図1に示したような直径が165 mmで円柱形状のセラミックブロックを作製した。

[0068]

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長: $0.1\sim100$ mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径 0.3μ mの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカソル(ソル中の SiO_2 の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

[0069]

次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ 1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層 を120℃で乾燥して、図1に示したような円柱形状のハニカムフィルタを製造 した。

[0070]

実施例2

- (1) 実施例の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー15.7重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子54.2重量%、シリカゾル8.1重量%、カルボキシメチルセルロース2.0重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム20重量%からなる混合物100重量部に、水25重量部を加えた耐熱性の接着剤ペース

トを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0071]

実施例3

- (1) 実施例の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー13.7重量%、平均粒径0.6 μmの炭化珪素粒子47.4重量%、シリカゾル7.1重量%、カルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム30重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0072]

実施例4

- (1) 実施例1の(1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー6.7重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子30.8重量%、シリカゾル20.6重量%、カルボキシメチルセルロース1.7重量%、及び、フライアッシュバルーン40.2重量%からなる混合物100重量部に、水40重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0073]

実施例5

- (1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー6.7重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子30.8重量%、シリカゾル20.6重量%、カルボキシメチルセルロース1.7重量%、及び、アルミナバルーン40.2重量%からなる混合物100重量部に、水40重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0074]

実施例6

- (1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー13.7重量%、平均粒径0.6

μmの炭化珪素粒子47.4重量%、シリカゾル7.1重量%、カルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、球状アクリル樹脂(平均粒径10μm)30重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0075]

実施例7

- (1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2 mmのアルミナファイバー13.7 重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子47.4 重量%、シリカゾル7.1 重量%、カルボキシメチルセルロース1.8 重量%、及び、アクリルからなる有機物バルーン(平均粒径10μm)を30重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0076]

実施例8

- (1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2 mmのアルミナファイバー6.7 重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子30.8 重量%、シリカゾル20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース1.7 重量%、炭酸水素アンモニウム10 重量%、及び、アルミナバルーン30.2 重量%からなる混合物100重量部に、水40重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0077]

実施例9

- (1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2 mmのアルミナファイバー6.7 重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子30.8 重量%、シリカゾル20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース1.7 重量%、炭酸水素アンモニウム20 重量%、及び、アルミナバルーン20.2 重量%からなる混合物100 重量部に、水40 重量部を加えた

耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィル ※ タを製造した。

[0078]

比較例1

- (1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー37重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子49.7重量%、シリカゾル12.3重量%、及び、カルボキシメチルセルロース1.0重量%からなる混合物100重量部に、水43重量部を加えた接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0079]

比較例2

- (1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2 mmのアルミナファイバー15.1 重量%、平均粒径0.6 μmの炭化珪素粒子17.5 重量%、シリカゾル61.5 重量%、及び、カルボキシメチルセルロース5.9 重量%からなる混合物100重量部に、水34 重量部を加えた接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0080]

比較例3

- (1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。
- (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー13.7重量%、平均粒径0.6 μmの炭化珪素粒子27.4重量%、シリカゾル7.1重量%、カルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、炭酸水素アンモニウム50重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0081]

比較例4

(1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 O. 2 m m の アルミナファイバー 27 重量%、平均粒径 O. 6 μ m の炭化珪素粒子39.7重量%、シリカゾル12.3重量%、カルボキシメチル セルロース1. 0重量%、炭酸水素アンモニウム20重量%からなる混合物10 0 重量部に、水50 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実 施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

[0082]

このようにして製造した多孔質セラミック部材の熱膨張率 α_F と、実施例 $1\sim 9$ 及び比較例 1 ~ 4 に係るハニカムフィルタの接着剤層の熱膨張率 a L を 3 0 0 ℃ 、400℃、600℃、750℃、900℃において測定し(表1)、これらの 値から $\mid \alpha_L - \alpha_F \mid / \alpha_F$ の値を計算した (表2)。

[0083]

また、実施例1~9及び比較例1~4に係るハニカムフィルタを中空円形状の台 の上に載置して、外周部付近の多孔質セラミック部材でハニカムフィルタを支持 し、中央部付近の一つの多孔質セラミック部材を押し抜くように下方に力を加え 、ハニカムフィルタが破壊される力を測定する押し抜き試験を行った。

また、実施例1~9及び比較例1~4に係るハニカムフィルタを、エンジンの排 気通路に設置してパティキュレートの捕集試験を100回繰り返した後にも同様 の押し抜き試験を行い、パティキュレートの捕集試験の後で押し抜き強度がどれ だけ低下したかを計算した。

その結果を下記表3に示す。

[0084]



	熱膨張率(×10 ⁻⁶)1/K					
	300°C	400°C	600°C	750℃	900°C	
多孔質セラミッ ク部材(α _F)	5. 7	5. 3	3. 5	3. 4	3. 9	
実施例1(α.)	6. 3	6. 2	5. 2	4. 8	2. 7	
実施例2(αͺ)	6. 3	6. 7	5. 3	5. 9	6. 4	
実施例3(α)	7. 5	7. 4	6. 3	5. 9	6. 4	
実施例4(α)	6. 4	6. 7	5. 3	5. 0	4. 3	
実施例5(α)		7. 4	6. 3	4. 1	2. 7	
実施例6(α)	4. 6	4. 8	3. 6	3. 7	7. 3	
実施例7(α)	5. 8	5. 4	3. 6	3. 5	4. 0	
実施例8(α	10. 3	9. 7	6. 3	5. 7	6. 9	
実施例9(α,	11.2	10.0	7. 2	6. 8	7. 7	
比較例1(αι	12. 3	10. 6	7. 34	7. 2	7. 83	
比較例2(α	5. 69	5. 28	3. 47	3. 39	3. 92	
比較例3(α	11.4	10. 6	7. 1	6. 9	7. 8	
比較例4(α,	12.4	11. 3	7.5	7. 4	8. 64	

[0085]



T	$ \alpha_L - \alpha_F / \alpha_F$				7.14	
	300°C	400°C	600°C	750℃	900℃	平均
実施例1	0.11	0. 17	0. 49	0. 41	0. 31	0. 30
実施例2	0. 11	0. 26	0. 51	0. 74	0. 64	0. 45
実施例3	0. 32	0. 40	0. 80	0. 74	0. 64	0. 58
実施例4	0. 12	0. 26	0. 51	0. 47	0. 10	0. 29
実施例5	0. 32	0. 40	0. 80	0. 21	0. 31	0. 41
実施例6	0. 19	0. 09	0. 03	0. 09	0. 87	0. 26
実施例7	0. 02	0. 02	0. 03	0. 03	0. 03	0. 024
実施例8	0. 81	0. 83	0. 80	0. 68	0. 77	0. 78
実施例9	0. 96	0. 89	1. 06	1. 00	0. 97	0. 98
比較例1	1. 16	1. 00	1, 10	1. 12	1. 01	1. 08
比較例2	0. 002	0. 004	0. 009	0. 003	0. 005	0. 004
比較例3	1.00	1.00	1. 03	1. 03	1. 00	1. 01
比較例4	1. 18	1. 13	1. 14	1. 18	1. 22	1. 17

[0086]

【表3】

LILVI				
	押し抜き	強度減少		
	捕集試験前	捕集試験後	(%)	
実施例1	17150	13230	77	
実施例2	26861	20011	74	
実施例3	22128	14886	67	
実施例4	19129	15885	83	
実施例5	16199	14031	87	
実施例6	25303	17870	71	
実施例7	15982	9800	61	
実施例8	22341	14294	64	
実施例9	20341	12700	62	
比較例1	17640	8918	51	
比較例2	19411	8948	46	
比較例3	18341	9265	51	
比較例4	17345	5364	31	

[0087]

表 2 に示した通り、実施例 $1\sim9$ に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L-\alpha_F|/\alpha_F$ の値は、いずれも、 $0.01\sim1.0$ の範囲内となっているが、比較例 1.3 、4 に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L-\alpha_F|/\alpha_F$ の値は、全体的に1.0 よりも大きくなっており、比較例 2 に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L-\alpha_F|/\alpha_F$ の値は、全体的に0.01 よりも小さくなっていた。

[0088]

また、表 3に示した通り、押し抜き試験の結果、実施例 $1\sim9$ に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前における押し抜き強度は、いずれも 14 700N (1500kgf) を超えるものであり、パティキュレートの捕集試験後における押し抜き強度は、いずれも 9800N (1000kgf) を超えるものであった。

[0089]

これに対し、比較例1~4に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前における押し抜き強度は17345N(1770kgf)~19411N(1981kgf)、パティキュレートの捕集試験後における押し抜き強度は、5364N(547kgf)~9265N(945kgf)であり、いずれも、パティキュレートの捕集試験前では、実施例1~9に係るハニカムフィルタと同等の押し抜き強度を有するものの、パティキュレートの捕集試験後においては、実施例1~9に係るハニカムフィルタよりも劣る押し抜き強度であった。

[0090]

即ち、表3及び図4に示した通り、実施例1~9に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験後における強度減少はいずれも60%以上であり、強度低下はあまり大きくなかったが、比較例1~4に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前後における強度減少はいずれも60%未満であり、強度低下が大きかった。

[0091]

【発明の効果】

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、上述の通りであるので、ハニカムフィルタに局部的な燃焼等に起因する局部的な温度変化が生じた場合であっても、発生する熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a) は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜 視図である。

【図2】

(a) は、図1に示した本発明のハニカムフィルタに用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線縦断面図である。

【図3】

本発明のハニカムフィルタを製造する様子を模式的に示した側面図である。

【図4】

実施例及び比較例に係るハニカムフィルタのパティキュレート捕集試験前後にお ける押し抜き強度比と、熱膨張率との関係を示すグラフである。

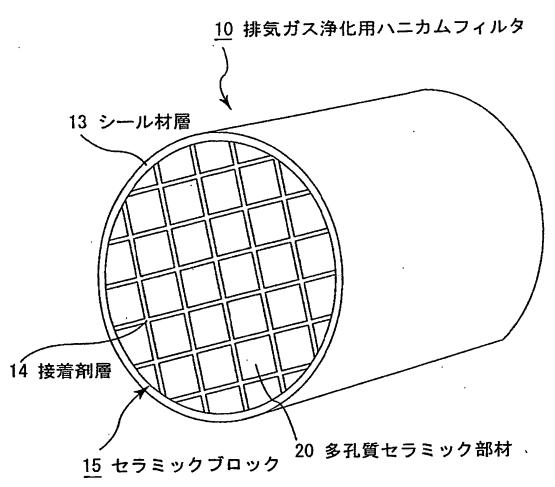
【符号の説明】

- 10 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ
- 13 シール材層
- 14 接合層
- 15 セラミックブロック
- 20 多孔質セラミック部材
- 21 貫通孔
- 2 2 充填材
- 23 隔壁

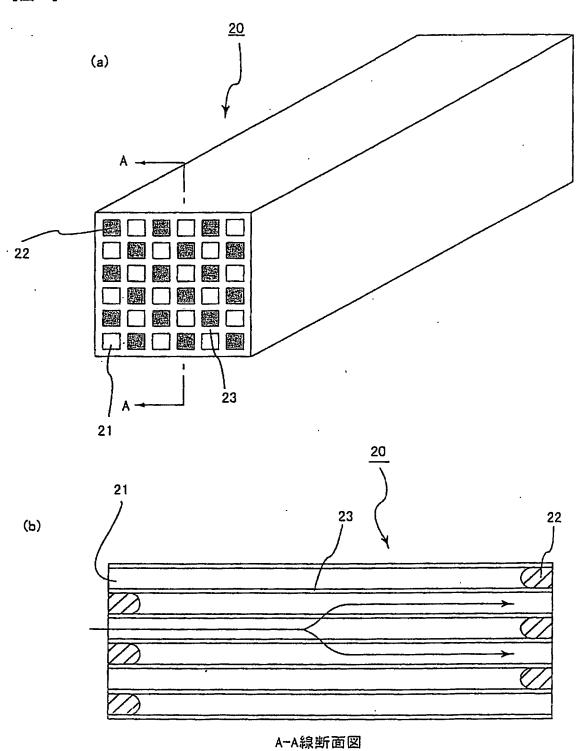
【書類名】

図面

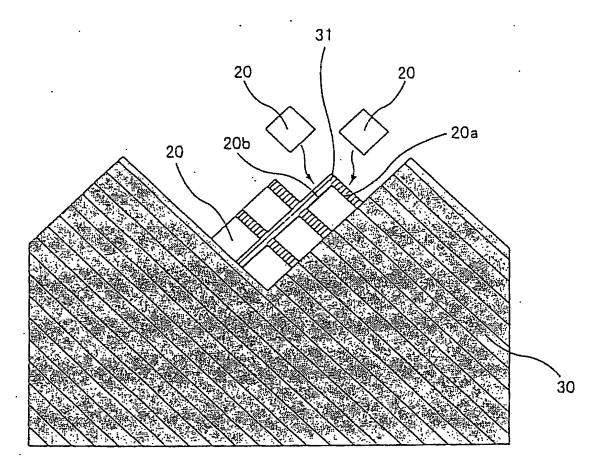
【図1】



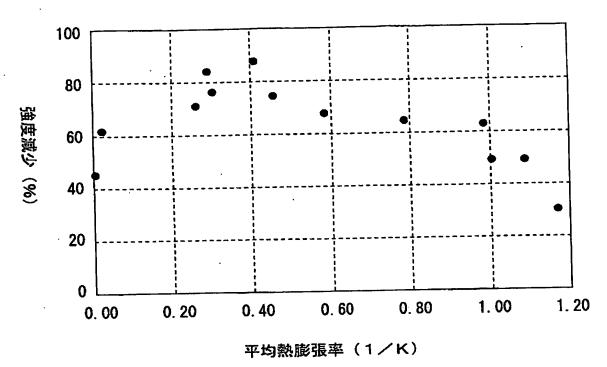












【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハニカムフィルタに局部的な温度変化が生じることで発生した熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタを提供すること。

【解決手段】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多 孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔 壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカ ムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 α $_L$ と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 α $_F$ とが、 $0.01< |\alpha_L-\alpha_F|/\alpha_F< 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-028644

受付番号 50200155819

書類名特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成14年 2月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 2月 5日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000158]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏 名 イビデン株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
\square LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
\square REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.